

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-015909

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 06-170355

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.06.1994

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI

(54) TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a full-color toner having satisfactory fixability, color mixing property and triboelectric chargeability, maintaining anti-offsetting property even in the case of repetitive fixation on paper and ensuring high image density by kneading a 1st bonding resin with paste contg. an insoluble colorant, removing the volatile component and kneading the resultant kneaded material with a 2nd bonding component.

CONSTITUTION: A 1st bonding resin having 7-30% cloud value of a dispersion of the resin is kneaded with paste contg. 5-25wt.% insoluble colorant and the volatile component is removed. A 2nd binder is added to the resultant kneaded material and they are kneaded to obtain the objective toner for full-color copying. The heating temp. in the 1st kneading process is preferably set within the range of 80-160° C so as to improve anti-offsetting property and to attain high image quality. A heating kneader, a Henschel mixer, a uniaxial extruder, a biaxial extruder or a kneader extruder is used as a kneading device.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-15909

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/ 08	3 2 1 3 3 1 3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-170355

(22) 出願日 平成6年(1994)6月30日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小林 廣行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー及びトナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な定着性及び混色性等を有するトナーを提供すること。

【構成】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、少なくとも、樹脂分散液の曇価が7～30%である第一の結着樹脂と、不溶性着色剤を5～25重量%含有したペーストとを混練して揮発成分を除去して得られた混練物を、第二の結着樹脂と混練する工程を経由して得られたトナー粒子を有することを特徴を有するトナー及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、少なくとも、樹脂分散液の曇価が 7～30%である第一の結着樹脂と、不溶性着色剤を 5～25重量%含有したペーストとを混練して揮発成分を除去して得られた混練物を、第二の結着樹脂と混練する工程を経由して得られたトナー粒子を有することを特徴を有するトナー。

【請求項 2】 第一の結着樹脂が、下記成分 (a)、

(b)、(c) 及び (d) を少なくとも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹脂であり、該ポリエステル樹脂の水酸基価が 10～20 であり、重量平均分子量が 13,000～20,000 であり、数平均分子量が 5,000～8,000 であり、且つ重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) の比が 2～3.5 である請求項 1 に記載のトナー。

(a) イソフタル酸、テレフタル酸及びその誘導体より選ばれた 2 価の芳香族系酸成分 (a) を全モノマー量の 25～35 モル%、

(b) トリメリット酸及びその誘導体より選ばれた 3 価の芳香族系酸成分 (b) を全モノマー量の 2～4 モル%、

(c) ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より選ばれた 2 価の酸成分 (c) を全モノマー量の 12～18 モル%、及び

(d) プロポキシ化及び／又はエトキシ化したエーテル化ビスフェノール成分 (d) を全モノマー量の 45～60 モル%。

【請求項 3】 非磁性一成分トナーである請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 4】 第一の結着樹脂と、不溶性着色剤を 5～25重量%含有したペーストとを混練して揮発成分を除去する第一の混練工程と、得られた混練物を第二の結着樹脂と混練する第二の混練工程とを有することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 5】 第一の結着樹脂の樹脂分散液の曇価が、7～30%である請求項 4 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】 第一の混練工程が、加熱熔融混練のみよりなる請求項 4 又は 5 に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、カラートナーに関し、とりわけ、カラー画像の色再現性も広く、且つ画像濃度も高く、又、融着しにくいトナー及びトナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、フルカラー複写機への展開が急速に為されつつあり、デジタル化したフルカラー複写機の発売も市場では行われ始めている。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に 3 原色であるイエロ

ー、マゼンタ、シアンの 3 色のカラートナー又はそれに黒色を加えた 4 色を用いて色の再現を行うものである。

【0003】 その一般的な方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像及び転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わされ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0004】 この様な複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。即ち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性や艶が必要である。

【0005】 又、各トナーは、上層となるトナー層がその下層にある異なる色調のトナー層の発色を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならぬ。これらを満足し得るカラートナーとして、本出願人等は特開昭 50-82442 号公報、特開昭 51-144625 号公報、特開昭 59-57256 号公報で新規なカラートナー用結着樹脂と着色剤との組み合わせを開示してきた。

【0006】 これらに記載のカラートナーは、かなりのシャープメルト性を有しており、シリコンオイル塗布が可能なシリコンゴムローラーとの組み合わせにおいて、定着時完全熔融に近い状態までトナー形状が変化し、好ましい光沢性及び色再現性が得られる。

【0007】 これらの効果は、トナーの定着特性として、結着樹脂の粘弾性特性における弾性よりも粘性を重視することを意味している。即ち、加熱時、トナーはより粘性体として挙動して熱溶解性が増し、光沢性も得られることになる。

【0008】 しかしながら、この様な粘性重視の結着樹脂設計は、必然的に熱熔融時の分子間凝集を低下せしめることになり、定着装置通過時、熱ローラーへのトナーの付着性も増すことになる。これらは高温オフセット現象を惹起するものである。特にシリコンゴムローラーを定着ローラーとして用いる場合、離型用オイル塗布如何によらず繰り返し使用すると、本質的なシリコンゴムローラー表面の離型性の低下故に高温オフセットが発生し易くなる。

【0009】 シリコンゴムローラーにおいては、その使用開始初期はシリコンゴム内部に含浸されたシリコンオイルやローラー表面の平滑性や清浄性の故に、ある程度の離型性は維持され得る。しかしながら、カラー画像の様に画像面積が大きく、普通紙の如き支持体上の保持量も白・黒複写画像に比べて格段に多いカラー画像を複写し続けると、当然シリコンゴム中のオイルは涸渇

し、ローラー表面も荒れた状態となり、徐々にローラーの離型性は低下する。この離型性の悪化のスピードは白・黒複写の数倍に達する。

【0010】又、トナー自身も前述の様に弾性を殆ど有していない為、耐オフセット効果には無力である。この様な理由により、僅か数千～数万枚複写後に定着ローラー表面にトナーの被覆や粒状の付着物が形成されることや、熱ローラー通過時画像面の上層部がはぎ取られる、いわゆる高温オフセットが発生する。

【0011】上記の問題点を解決或は軽減すべく種々の方策がトナーで試みられているが、更なる改良が要望されている。例えば、特開昭55-60960号公報、特開昭57-208559号公報、特開昭58-11953号公報、特開昭58-14144号公報、特開昭60-123852号公報等に記載の如く、トナーの剥離性を増す為、トナー中に離型性成分である低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、ワックス、高級脂肪酸等を添加する方法も行われている。これらの方法は、オフセット防止には効果がある反面、耐オフセットに充分効果を発揮する様に多量に含有させると、トナーの主たる結着樹脂との相溶性が悪くなり、これらのトナーでカラーのOHP画像を形成すると、その透明性を損なうこと、帯電特性が不安定になる、耐久性が低下する等の悪影響も認められ、充分なものとはいえない。

【0012】又、特開昭47-12334号公報、特開昭57-37353号公報、特開昭57-208559号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、ジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体成分とより得られる非線状共重合体よりなるポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されているが、かかる技術は、エーテル化ビスフェノール単量体とジカルボン酸単量体とよりなるポリエステルを、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む多量の単量体成分により架橋することによって得られるポリエステルをバインダーとして含有させることにより、トナーにオフセット防止性能を有せしめたものである。

【0013】しかしながら、かかるトナーにおいては、その軟化点が若干高く、従って良好な低温定着が困難であるし、又、フルカラー複写に用いた場合は耐高温オフセット性に対しては、実用化し得るレベルではあるが、上述の如く定着性及びシャープメルト性に難がある為、該ポリエステルを用いたフルカラートナーの重ね合わせによる混色性や色再現性は望むべくもない。

【0014】又、特開昭57-109825号公報、特開昭62-78568号公報、特開昭62-78569号公報等、更に本出願人による特開昭59-7960号公報、特開昭59-29256号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、長鎖脂肪族炭化水素を

導入したジカルボン酸単量体やその他のジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体成分とより得られる非線状共重合体であって、その側鎖に炭素数3～22の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルをバインダーとして含有するトナーを開示したが、これらのポリエステル樹脂は高速複写用トナーを主たる目的としたものであり、樹脂の粘弾性特性としては、前述した粘性重視ポリエステルとはまったく逆に、弾性を強化し、ローラーへの高温オフセットを著しく低下せしめたものである。そして、定着時、熱ローラーの加圧及び加熱を出来る限り高め、トナーを半熔融の状態で転写紙の繊維の間へ押し込み、加圧加熱定着を行い、該目的を達成しようとするものである。

【0015】それ故、カラー複写に必要なトナー層が溶融し連続皮膜を形成し、平滑面を得ると言うことは殆ど出来ず、定着したトナーは、転写紙上で粒子状態で存在し、得られるカラー画像はくすんだものとなり彩度に乏しい。又、OHP画像とした場合はトナー粒子表面で光が散乱、拡散してしまい殆ど光を透過せず、実用的に使用不能となってしまふ。

【0016】又、本出願人等は特開平2-73366号公報、特開平1-224776号公報において、耐高温オフセット性に優れ、且つカラー複写に適用可能な新規なポリエステル樹脂を提案したが、該樹脂はなるほど、従来のカラートナー用樹脂よりは勝っているが、定着ローラーへのオフセット防止効果が発揮するのは、せいぜい繰り返し複写2～5万枚程度であり、白黒トナーのオフセット防止効果は10万枚以上は充分にあり、現状では数十万枚の耐刷性及び耐オフセット性を有することから考えると、性能的には更に改善することが好ましい。又、該ローラーは帯電的には低温低湿環境と高温高湿環境の間で帯電量の差が大きく、繰り返し複写後のカラー画像においては、低湿側で濃度が若干低くなる傾向があり、高湿側ではトナー飛散やカブリが生ずることもある。

【0017】又、特開昭62-195676号公報、特開昭62-195678号公報、特開昭62-195680号公報においては、水酸基価と酸価の比を規定したポリエステル樹脂を開示しているが、これらのポリエステル樹脂もやはり、高速定着用を意図したものであり、本発明者等の検討によると該樹脂を用いたカラートナーは十分な混色性を得るところまでは到らなかった。

【0018】特にカラー複写特有の問題として、最低3色のカラートナー、好ましくは4色のカラートナーのカラーバランスが調和して取れていなければならず、一色だけの定着特性や色再現性を論じていても意味がなく、この4色のトナーの重ね合わせやバランスを考慮した樹脂の設計及び選択が必要である。

【0019】原理的には色の3原色であるイエロー、マ

ゼンタ、シアンの3色があれば、減色混合法によって殆ど全ての色を再現することが可能であり、それ故に現在市場のフルカラー複写機は、3原色のカラートナーを重ね合わせて用いる構成になっている。これにより理論的にはあらゆる色調を、あらゆる濃度範囲で実現出来るはずであるが、現実的にはトナーの分光反射特性、トナーの重ね合わせ定着時の混合性、彩度の低下等、未だに改良すべき点を有している。

【0020】3色の重ね合わせで黒色を得る場合は、単色カラーよりも更に3倍のトナー層が転写紙上に形成されることになり、更に耐オフセット性に対して困難を要する。又、トナーを非磁性一成分、即ち、キヤリアを有さない一成分トナーとして、従来の粘性を重視した樹脂を用いて製造及び使用した場合、更なる不具合が生ずることになる。一般に使用される現像装置は、例えば、図1に示される如きものである。

【0021】以下にその具体的構成を述べる。該現像装置は感光ドラム111に対向する開口部が設けられ、非磁性一成分トナー（以後非磁性トナーと称す）を収容する現像室101を備える。現像室には、非磁性トナーを持しながら感光ドラムに向けて搬送する導電性の現像スリーブ103が収容されている。現像スリーブ103は、その外周面の一部が開口部から外部に突出する様に現像室内に配置されている。

【0022】現像スリーブ103は感光ドラム111と50~500 μ mの間隙を置いて保持され、現像スリーブ103に担持されている非磁性トナーを感光ドラムに向けて供給する為の現像領域が形成されている。又、現像室101には搬送手段108で搬送された非磁性トナーを現像スリーブ103に供給する為の塗布ローラ107が収容されている。

【0023】現像スリーブ103には、直流バイアス、交流バイアス、又は直流に交流を重畳している現像バイアスが印加される。現像バイアスは、バイアス電源105から発生される。現像スリーブ103の上方には、現像スリーブに担持されている非磁性トナーの層厚を規制するブレード109が配置されている。ブレードは現像室101に取り付けられている。現像スリーブ103の下方には、現像室の下部から外部への非磁性トナーの吹き出しを防止する為の吹き出し防止シート106が設けられている。

【0024】現像時、搬送手段108は非磁性トナーをローラ107に向けて搬送し、該非磁性トナーは塗布ローラ107で現像スリーブ103に塗布される。現像スリーブ103は図中矢印が示す方向に回転され、現像スリーブ103に担持されている非磁性トナーは、ブレード109で所定の層厚に規制された後に上記現像領域に送られる。現像領域においては、現像バイアスによって電界が形成され、該電界の力により非磁性トナーは感光ドラム上の潜像が形成されている部位に向けて飛翔す

る。

【0025】上記の如く、感光ドラム111へ飛翔したトナーは感光ドラム上から転写体上に転写され、該転写体に定着処理を施すことにより、画像が形成されている転写体を得ることが出来る。この時、非磁性トナーの結着樹脂が分子間力が弱く、シャープメルト性を有していると、現像スリーブ103上に長時間担持された非磁性トナーは、現像スリーブ103表面との摩擦、ブレード109との摩擦、又、現像スリーブ103と塗布ローラ107の間に挟まれ、圧縮、摺擦、摩擦等を受け、現像スリーブ103上へのトナー融着、ブレード109と現像スリーブ103の接触部分へのトナー融着、現像スリーブ109と塗布ローラ107の接触部分へのトナー融着を僅か数千枚或は数百枚の繰返し複写の間に発生してしまうことになる。

【0026】又、更には現像スリーブ103の端部と現像装置本体の接続部分にトナーが進入し、それが熱を受け熔融固化し、現像スリーブ103の回転を止めてしまうことや、現像スリーブ103を歪ませることや、甚だしい場合は現像装置を破壊してしまうこと等が生じる。一方、フルカラー複写画像の品質への要求度はますます高まりつつある。印刷を見なれた一般ユーザーにとっては、フルカラー複写画像は未だ満足出来るレベルではなく、より印刷に近付いたレベル、より写真に近付いたレベルを望んでいる。

【0027】即ち、複写画像における広い画像面積でのベタ画像、ハーフトーン画像の均一性、高濃度から低濃度までの広いダイナミックレンジをカバーする画像濃度出力を有するトナー、印刷並びの透明性を有するOHP、画像及びそれに用いられるトナーの透明性等である。これらの要求に応える最短で好ましい方法は、先ずトナー中に存在する着色剤の分散性を向上せしめることである。

【0028】特開昭61-117565号公報及び特開昭61-156054号公報には溶剤に結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤等を予め溶解し、該溶剤を除去し、トナーを得る方法が開示されているが、これらは荷電制御剤の分散性の制御が難しい事、溶剤が最終製品であるトナーに残存し、好ましくない臭気を与えることや、溶剤がキシレンやトルエン等の芳香族系溶剤等や、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤等の場合は臭気のみならず、人体への悪影響もある等の問題点を有している。

【0029】又、特開昭61-91666号公報には、ハロゲン系溶剤を用いたトナーの製造方法が開示されているが、ハロゲン系溶剤は毒性が強く、且つ極性が強い為に使用される着色剤が制限される等の不具合がある。又、特開平4-39671号公報、特開平4-39672号公報、特開平4-242752号公報では、ニードル中で加熱及び加圧を加えながらトナーを製造する方法

が開示されているが、該方法はなるほど着色剤の分散には好ましいが、トナーを構成する結着樹脂の分子鎖が強力な混練負荷によって切断され、高分子中の部分的低分子量化が促進されることになる。その為、定着工程での高温オフセットが発生し易くなる。とりわけカラー複写においては、3色又は4色のトナーが層状に積層されたものを定着する為、耐高温オフセットのラチチュートは白黒トナーの場合よりは遥かに厳しく、高分子中の僅かな分子切断が容易に高温オフセットを生ずる原因となる。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フルカラー複写において、

- ①良好な定着性及び混色性を示し、
- ②充分な摩擦帯電性を有し、
- ③画像品質を著しく高める光沢性が高く、
- ④高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度域が広く、
- ⑤繰り返しの定着通紙によっても耐オフセット性が維持され、
- ⑥現像器内の部品、即ち現像スリーブ、ブレード、塗布ローラ等の部品へのトナー融着がなく、
- ⑦着色剤の分散性が良好であり
- ⑧着色力が高く、高画像濃度が得られ、
- ⑨彩度が高く透明性に優れたトナー及びトナーの製造方法を提供するものである。

【0031】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナーにおいて、少なくとも、樹脂分散液の曇価が7～30%である第一の結着樹脂と、不溶性着色剤を5～25重量%含有したペーストとを混練して揮発成分を除去して得られた混練物を、第二の結着樹脂と混練する工程を経由して得られたトナー粒子を有することを特徴とするトナー、及び第一の結着樹脂と、不溶性着色剤を5～25重量%含有したペーストとを混練して揮発成分を除去する第一の混練工程と、得られた混練物を第二の結着樹脂と混練する第二の混練工程とを有することを特徴とするトナーの製造方法である。

【0032】

【作用】本発明のトナーにおいて好ましい特性が得られる理由は下記の如く推察される。即ち、架橋モノマー成分を、20～30単位繰り返した線状重合体鎖中に規則的にせいぜい1分子導入し、弱い架橋を形成する。そして、その弱い架橋ではあるが、重合体全体を一つの3次元ポリマーとして構成する。これにより単なる線状重合体の混合物によりは、遥かに耐オフセット性が向上する。しかもこの様な架橋レベルは結着樹脂の熱による容易な可動性を妨げない範囲内でもある。

【0033】結着樹脂を構成するモノマー成分、その組成及び量を極めて限定してトナーとし、このトナーを用いることにより、混色性及び色再現性の良いフルカラー画像が得られ、且つ耐オフセット性に悪影響が生じない様にせしめている。前述の弱い架橋縮合体中で、架橋モノマー成分の量と線状モノマー成分の量は自ずとバランスを保つ様に決定され、線状モノマーの量が多すぎると異常なシャープメルト性を発生し、又、少なすぎるとカラー画像の光沢性や彩度の低下が見られる。

10 【0034】この様な結着樹脂中に着色剤を好ましく分散せしめる為には、従来の如く、高温で加圧して混練する方法では、結着樹脂の分子鎖が容易に切断され、耐オフセット性の向上とフルカラー画像の高画質化という、カラートナー設計上の意図した効果を十分に発揮することが出来ない。その為に本発明では、トナーの製造に際しては、第一混練工程における加熱温度Tを $80^{\circ}\text{C} \leq T \leq 160^{\circ}\text{C}$ の範囲に限定している。これは混練をあまり高温にせず、又、負荷のかかりすぎる低温にしない為である。

20 【0035】更に混練時に加圧せずに常圧で着色剤の分散を行う。これは、圧力を加えながら混練を行うと、加熱温度を低く設定していても、実質高温で混練している状態と同じ状態を現出してしまい、混練物に多大の負荷を加えることになり、結着樹脂中の分子鎖の切断を促進せしめることとなる。本発明においては、ペーストを構成する揮発性の溶媒の除去の為には、加圧や常圧よりは若干減圧状態で混練を行う方が速やかに溶媒除去を可能とする為により好ましい態様である。

30 【0036】又、第一の混練工程では着色剤の含有量はペースト重量に対し、25重量%以下にせしめ、効率良く、且つ効果のある分散適正量を設定している。25重量%を越えると着色剤を分散せしめる混練時に本発明の設定以上の高温が必要となったり、加圧加熱混練や混練装置に強力なスクリーやパドル構成が必要となる。これらは全て結着樹脂を構成する高分子鎖を切断易くなる為不可である。又、着色剤の含有量が5重量%未満であると、着色剤の含有量が少な過ぎる為に、本発明の製造方法の効果が十分には得られない。

40 【0037】又、本発明におけるペーストとは、着色剤製造工程において、該着色剤がただ一度も乾燥工程を経ずに存在している状態を指す。換言すれば着色剤粒子がほぼ一次粒子の状態、全ペーストに対して5～25重量%存在している状態である。ペースト中の残りの95～75重量%は、もし必要とするならば最低限である若干の数重量%以下の分散剤、助剤等と共に大部分の揮発性溶媒が占めている。

50 【0038】該揮発性の溶媒とは、一般の加熱によって蒸発する溶剤、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール等のアル

コール系溶剤、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエーテル系溶剤等及び水を挙げることが出来るが、本発明においては、特に好ましく用いられ、エコロジ的にも好ましくも用いられる溶媒は水である。

【0039】本発明における不溶性着色剤とは、ペースト中の揮発性の溶媒に不溶の着色剤であり、ペースト中に分散し得るものである。例えば、揮発性溶媒に水を選択した場合は、水に不溶の着色剤は全て不溶性着色剤である。しかも、キシレンを揮発性溶媒に選択した時は、キシレンに溶解する一般に油性染料は本発明では不適となる。その理由は、着色剤が溶媒に溶解した粘性溶液状態で結着樹脂と共に加熱混練を行うと、混練負荷が余りかからない為、結着樹脂中への着色剤の分散が不十分となる為である。その為にペーストは結着樹脂と共に混練する時、適度の負荷が加えられる様な状態であることが必須である。

【0040】本発明は上述の様に、耐オフセット性とフルカラー高画質の両者を満足し得る結着樹脂と、その特性を維持しつつ、製造方法において、着色剤の結着樹脂中への高分散を効率よく、効果的に成すことの両者が相俟って達成出来たものである。又、本発明に用いる混練装置としては、加熱ニーダー、ヘンシェルミキサー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、ニーダールーダー等が挙げられ、特に好ましい態様としては加熱ニーダーである。

【0041】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明の目的に適合する着色剤としては下記の顔料又は染料が挙げられる。尚、本発明において耐光性の悪いC. I. ディスパーズイエロー164；C. I. ソルベントイエロー77及びC. I. ソルベントイエロー93の如き着色剤は推賞出来ない。

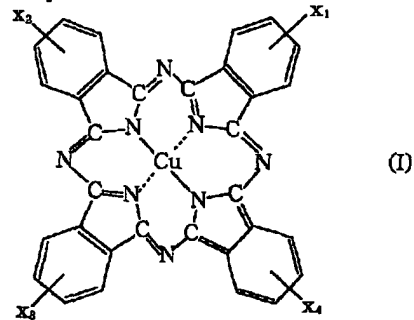
【0042】染料としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド1；C. I. ダイレクトレッド4；C. I. アシッドレッド1；C. I. ベーシックレッド1；C. I. モダンレッド30；C. I. ダイレクトブルー1；C. I. ダイレクトブルー2；C. I. アシッドブルー9；C. I. アシッドブルー15；C. I. ベーシックブルー3；C. I. ベーシックブルー5；C. I. モーダントブルー7等が挙げられる。

【0043】顔料としては、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン38、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等が挙げられる。好ましくは顔料としてはジスアゾイエロー、不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン、染料としては塩基性染料、油性染料が適してい

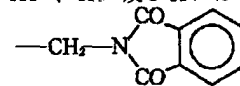
る。

【0044】特に好ましくはC. I. ピグメントイエロー17；C. I. ピグメントイエロー15；C. I. ピグメントイエロー13；C. I. ピグメントイエロー14；C. I. ピグメントイエロー12；C. I. ピグメントレッド5；C. I. ピグメントレッド3；C. I. ピグメントレッド2；C. I. ピグメントレッド6；C. I. ピグメントレッド7；C. I. ピグメントブルー15；C. I. ピグメントブルー16又は下記構造式(I)を有するフタロシアニン骨格に置換基を2～3個置換した銅フタロシアニン系顔料等が挙げられる。

【0045】



[式中、X₁、X₂、X₃及びX₄は



又はHを示す。但し、X₁～X₄のすべてがHの場合を除く。]

【0046】染料としては、C. I. ソルベントレッド49；C. I. ソルベントレッド52；C. I. ソルベントレッド109；C. I. ベイシックレッド12；C. I. ベイシックレッド1；C. I. ベイシックレッド3b等が挙げられる。上記染料又は顔料の含有量としては、OHPフィルムの光透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5～7重量部である。

【0047】12重量部を越えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、画像としては人間の肌の再現性に劣る。その他のマゼンタ及びシアンカラーの再現性については、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以下、より好ましくは0.1～9重量部である。本発明にかかるトナーには、負荷電特性を安定化する為に、荷電制御剤を配合することも好ましい。その際、トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の負荷電制御剤が好ましい。

【0048】本発明のトナーを二成分トナーとして用いる場合には適当なキャリアが必要である。これらのキャリアとしては、例えば、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類

等の金属及びそれらの合金又は酸化物及び磁性フェライト等が使用出来る。又、その製造方法として特別な制約はない。又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶解剤中に溶解若しくは懸濁せしめてキャリアに塗布し、キャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用出来る。

【0049】キャリア表面へ固着させる物質としてはトナー材料により異なるが、例えば、ポリテトラフルオロチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、ジアルキルサリチル酸の金属錯体又は金属塩等を単独或は複数で用いるのが適当である。

【0050】上記の固体物質によるキャリアの処理は、キャリアが前記条件を満足する様に適宜決定すればよいが、一般的には総量でキャリアに対し0.1～30重量%（更に好ましくは0.5～20重量%）が好ましい。これらキャリアの平均粒径は20～100 μ m、好ましくは25～75 μ m、より好ましくは25～65 μ mである。

【0051】特に好ましい態様のキャリアとしては、Cu-Zn-Feの3元素のフェライトキャリアであり、その表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の単独又は組み合わせ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-メチルメタアクリレート樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フッ素系共重合体等を単独で又は好ましい適当な比率の混合物としたもので、0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%の割合でキャリアをコーティングし、250メッシュパス、350メッシュオンのキャリア粒子が70重量%以上である上記平均粒径を有するコート磁性フェライトキャリアが挙げられる。

【0052】上記フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体（10：90～90：10）が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体（20：80～80：20）、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル共重合体（20～60：5～30：10～50）が例示される。上記コートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、更に電子写真特性を向上させる効果がある。

【0053】本発明にかかるトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合には、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くな

り、15重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短縮しがちである。

【0054】本発明に用いられる流動性向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると、増加し得るものであれば使用可能である。例えば、疎水性コロイダルシリカ微粉体、コロイダルシリカ微粉体、疎水性酸化チタン微粉体、酸化チタン微粉体、疎水性アルミナ微粉体、アルミナ微粉体、それらの混合粉体等が挙げられる。本発明のトナーを一成分非磁性トナーとして用いる場合は、前記の磁性キャリアの如きものは使用せずに、前記流動性向上剤等を適時添加して用いる。

【0055】本発明に用いる結着樹脂のモノマー成分としては、例えば、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化スチレン、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸フェニル、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0056】その他、架橋性を有するモノマー成分としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン（2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン（4）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられる。

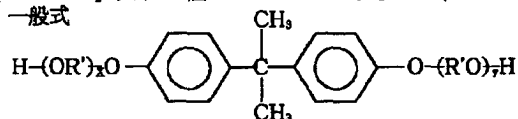
【0057】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のジアクリ

ートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシア
ヌレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられる。

【0058】本発明において、好ましく用いられる結着
樹脂としてはポリエステル樹脂があり、該ポリエステル
樹脂を構成する2価の酸成分としては、例えば、芳香族
系ジカルボン酸類としてはテレフタル酸、イソフタル
酸、フタル酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、
ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン
-p, p'-ジカルボン酸、ベンゾフエノン-4, 4'-
ジカルボン酸、1, 2-ジフエノキシエタン-p, p'-
ジカルボン酸等が使用出来、それ以外の酸として
は、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、シクロヘキサ
ンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、メ
サコニン酸、イタコン酸、シトラコン酸、セバチン酸、
これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げら
れる。

【0059】本発明のトナーに用いるポリエステル樹脂
の合成に使用するアルキル置換基やアルケニル置換基を
有した酸及びアルコールとしては、例えば、n-ドデセ
ニル基、イソドデセニル基、n-ドデシル基、イソドデ
シル基、イソオクチル基を有したマレイン酸、フマル
酸、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸やエ
チレングリコール、1, 3-プロピレンジオール、テト
ラメチルグリコール、1, 4-ブチレンジオール、1,
5-ペンチレンジオール等が挙げられる。

【0060】又、2価のアルコールとしては、
一般式



(R' は炭素数2から5のアルキレン基であり、X及び
Yは正数であり、 $2 \leq X+Y \leq 6$)で表されるジオール
であり、例えば、ポリオキシプロピレン(2, 2)-
2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリ
オキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキ
シフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-
2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリ
オキシプロピレン(13)-2, 2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0061】その他の2価のアルコールとしては、例え
ば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ
エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、
1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオー
ル、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール
等のジオールの類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)
シクロヘキサン及びビスフエノール、水素添加ビスフエ
ノールA等が挙げられる。

【0062】3価以上のポリカルボン酸としては、例え
ば、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサン
トリカルボン酸類、2, 5, 7-ナフタレントリカルボ

ン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1,
2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサ
ントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチ
レンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2
-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ
(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オ
クチタンテトラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げら
れる。

【0063】又、3価以上のポリオールとしては、例え
ば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントー
ル、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペ
ンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、庶
糖、1, 2, 4-メシタトリオール、グリセリン、2-
メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-
ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチ
ロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベン
ゼン等が挙げられる。

【0064】特に好ましいポリエステル樹脂としては、
下記成分(a)、(b)、(c)及び(d)を少なく
とも含有する単量体組成物から生成されたポリエステル樹
脂であり、該ポリエステル樹脂の水酸基価が10~20
であり、重量平均分子量が13,000~20,000
であり、数平均分子量が5,000~8,000であ
り、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の
比が2~3.5であるものである。

【0065】(a)イソフタル酸、テレフタル酸及びそ
の誘導体より選ばれた2価の芳香族系酸成分(a)を全
モノマー量の25~35モル%、(b)トリメリット酸
及びその誘導体より選ばれた3価の芳香族系酸成分

(b)を全モノマー量の2~4モル%、(c)ドデセ
ニルコハク酸、オクチルコハク酸及びその無水物より少
なくとも選ばれた2価の酸成分(c)を全モノマー量の1
2~18モル%、及び(d)プロボキシ化及び/又はエ
トキシ化したエーテル化ジフェニール成分(d)を全モ
ノマー量の45~60モル%。

【0066】この特に好ましい結着樹脂の態様である上
述のポリエステル樹脂は製造条件を、従来のポリエステ
ル樹脂の製造条件から変更し、ポリエステル樹脂の分子
量分布を出来る限りシャープで狭い分布となる様に特に
調製している。ポリエステル樹脂の分子鎖の分布を狭い
範囲で均一化せしめることは、カラートナーにおける混
色性と耐オフセット性を両立せしめる上で重要なこと
である。即ち、分子量の小さい分子鎖の短い縮合体は、加
熱によって容易に分子主鎖が動き、逆に高分子量の分子
鎖の長い縮合体は、その熱エネルギーでは殆ど動かな
い。そのアンバランスがポリエステル樹脂中で存在する
と、該樹脂を用いたカラートナーが低い温度の定着ロー
ラーを通過する場合に、低分子の縮合体は速やかに溶融
し、定着及び混色する様な挙動を示し、且つ高分子の縮
合体は殆ど溶けないという現象が発生する。

【0067】一方、高分子の結合体が熔融するほどの高温を定着ローラーに加えると、低分子の結合体は全く弾性を有しない粘着体として挙動し、高温オフセットの素因を作ることになる。それ故に、とりわけフルカラー用トナーにあっては、比較的シャープメルト性を有しつつ、且つトナーを構成するポリエステル樹脂の分子間凝集を高める為に、重量平均分子量と数平均分子量の比を出来るだけ小さくすることが必要である。これは、白黒トナーで論ずる以上に重要な性質である。

【0068】本発明に用いる第一の結着樹脂と第二の結着樹脂は、前述の結着樹脂を本発明に合致する様に合成し、適時、組み合わせ用いてもよく、又、第一及び第二の結着樹脂として同一のものをを用いてもよい。

(1) 樹脂分散液の曇価の測定法：この樹脂分散液の曇価は本発明の新規性且つ進歩性を支える重要な因子である。即ち、本発明の主旨である線状樹脂と非線状の架橋樹脂の両者の特性を有する架橋度を持った過渡的性格を結着樹脂が有するか否かの判定の根拠となるものである。

【0069】即ち、従来この一般にいわれる架橋度とは、本出願人等が特開昭 63-223662 号公報で開示した如く、相当する結着樹脂をテトラヒドロフラン溶媒に分散せしめ、ソックスレー抽出を約 6 時間程度行い、その結果よりテトラヒドロフラン不溶分を求め、これを該結着樹脂の架橋度を示すパラメーターとして用いるものであった。この方法は結着樹脂が非常に高い架橋度を有する場合に有効であり、トナー用結着樹脂の用途としては、高速複写機用が主で、その結着樹脂の特性としては、高性能の耐高温オフセット性を有し、定着性を維持する為に高加圧と高温を供給する加圧加熱定着ローラーを用いる事を必須とするものである。本発明の結着樹脂は、勿論この強力な溶解力を有する測定法では全溶してしまい架橋度の測定は不能である。

【0070】又、本出願人等は、特願平 2-332691 号公報において、前述の測定法よりも、弱い架橋度を測定することが可能な方法、且つ弱い架橋を有した特性を持ったトナーを提案したが、該方法においても、本発明の意図する如くの結着樹脂を測定した場合、全溶してしまい、見掛け上架橋度は存在しないということになってしまう。

【0071】しかしながら、本発明における結着樹脂をカラートナー用として用いた場合は、混色性に優れ且つ耐高温オフセット性は、従来を越えたものであることは明白である。しかるに本発明者等は、本発明に沿った、新たな架橋度を測定する方法を考案し、該方法を満足し得る結着樹脂は本発明の目的を達成し得ることを確認し、本発明を完成した。

【0072】以下にその方法を示す。

①キシレンとイソプロピルアルコールの混合溶媒を準備する。キシレンとイソプロピルアルコールの混合比は、

1:1~3:1 の範囲に調整する。好ましくは 2.5:1 である。

②試料となる結着樹脂を上記混合溶媒に濃度 5 重量%になる様に該溶媒に加え、ターブラミキサーで 0.2~2 分間、好ましくは 0.5~1 分間分散させる。

③この樹脂分散液を曇価 2% 以下の、好ましくは 1% 以下の透明なガラス吸収セルに充填する。

【0073】④モデル 1001DP 型濁度計（日本電色製）又は SEP-T-SB 型光電度計（日本精密光学製）に分散液を充填した前記吸収セルを装着し、全透過率（T%）及び拡散透過率（D%）を求め、下式に基づいて該樹脂の曇価を求める。

$$\text{曇価 (\%)} = D / T \times 100$$

【0074】この曇価の値が小さいほど透明であり、前記混合溶媒中に不透明な部分、即ち該溶媒に不溶な凝集物、換言すれば弱い架橋物が存在しないことを意味する。逆にこの曇価が大きいことは、不透明さを形成する成分が多く存在すること、即ち樹脂中の架橋度が高いことを示している。従来の架橋性のポリエステルはかなりの架橋性を示しており、特開昭 57-37353 号公報、特開昭 57-208559 号公報、特開昭 57-109825 号公報、特開昭 62-195677 号公報等で提案された樹脂は本発明の範囲を大きく越えており、曇価は大きい値を示し、カラートナーとしての用途としては不適であった。

【0075】(2) 重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）の測定：本発明においては、HLC-802A 型（東洋ソーダ社製）を用いて Mw 及び Mn を測定する。カラムは東洋ソーダ工業社製 TSK Gel GMH6×2 を使用し、溶媒は THF を用いる。検出器は、RI（屈折率）を使用し、試料は濃度 0.5 重量%で、注入量 200 マイクロリットルで注入する。試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製した検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。

【0076】検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0077】(3) 水酸基価の測定：JAS K007 に示される方法に準じて下記方法により測定する。200 ml 三角フラスコに試料 6 g を 1 mg 単位で精秤し、無水酢酸/ピリジン = 1/4 の混合溶液を 5 ml ホールピペットで加え、更にピリジン 25 ml をメスシリンダーで加える。三角フラスコ口に冷却器を取り付け、100℃のオイルバス中で 90 分間反応させる。蒸留水 3

mlを冷却器上部から加えて良く振とうし10分間放置する。冷却器を付けたまま三角フラスコをオイルバスから引上げて放冷し、約30℃になれば冷却器上部口から少量のアセトン(10ml程度)で冷却器及びフラスコを洗浄する。THF 50mlをメスシリンダーで加えフェノールフタレインのアルコール溶液を指示薬としてN/2 KOH-THF溶液で50ml(目量0.1ml)のビュレットを用いて中和滴定する。中和終点直前に中性アルコール25ml(メタノール/アセタン=1/1容量比)を加え、溶液が微紅色を呈するまで滴定を行う。同時に空試験も行う。

【0078】次いで、下式に従って水酸基価を求める。
水酸基価 (mg KOH/g) = $[(B-A) \times f \times 28.05] / S + C$

ここに、A:本試験に要したN/2 KOH-THF溶液のml数

B:空試験に要したN/2 KOH-THF溶液のml数
f: N/2 KOH-THF溶液に力価

S:試料採取量(g)

C:酸価又はアルカリ価。但し酸価はプラスしアルカリ価はマイナスする。2個の測定値の平均値を採用する。

【0079】(4)グロス(光沢度)測定法:VG-10型光沢度計(日本電色製)を用い、色度測定に用いた各ベタ画像を試料として測定を行う。測定としては、先ず定電圧装置により6Vにセットする。次いで投光角度

スチレン-ブチルアクリレート-メチルアクリレート共重合体 100重量部
構造式(1)を有する銅フタロシアニン顔料(2置換体)を25重量%含有したペースト(溶媒は水で75重量%) 80重量部

上記の処方を第一の混練工程として、先ずニーダーに仕込み、混合しながら昇温させる。最高温度(ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は100℃)に達した時点で約45分間加熱熔融混練を行い、ペースト中の水を留去させる。次に150℃迄昇温

上記混練物 50重量部
テレフタル酸、トリメリット酸及びプロポキシ化ビスフェノールよりなるポリエステル樹脂 88重量部
クロム錯体(荷電制御剤) 2重量部

その製造方法は、上記の各処方量を十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、2軸押出し混練機で温度を130℃に設定して熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で40μm以下の粒径に微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における体積平均径が8.2μmになる様に選択し、2分級品を得、流動性向上及び帯電特性付与を目的として、Si化合物処理酸化チタン微粉末を分級品100重量部に0.8重量部外添添加し、更にアクリル樹脂微粒子(平均径50μm)を0.5重量部を加えシアンカラートナーとした。

【0083】又、このカラートナー5.0重量部に対

及び受光角度をそれぞれ60°に合わせる。0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、更に白色紙を3枚上に重ね測定を行い、表示部に示される数値を%単位で読み取る。

【0080】本発明のポリエステル樹脂を得る為の製造方法としては、例えば、以下の如き方法による。先ず線状の縮合体を形成せしめ、その過程で目標の酸価及び水酸基価の1.5~3倍となる様に分子量を調整し、且つ分子量が均一となる様に従来よりもゆっくり、且つ徐々に縮合反応が進む様に、例えば、従来よりも低温且つ長時間反応せしめる、又はエステル化剤を減少せしめる、又は反応性の低いエステル化剤を用いる、又はこれらの方法を組み合わせて用いる等により、反応を制御する。その後、その条件下で架橋酸成分及び必要に応じてエステル化剤を更に加え、反応せしめ3次元縮合体を形成せしめる。更に昇温し、分子量分布が均一になる様にゆっくり、長時間反応せしめ、架橋反応を進め、水酸基価が目標値まで低下した時点で反応を終了し、本発明で使用するポリエステル樹脂を得る。

【0081】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。

実施例1

下記の処方量及び製造方法に従ってシアンカラートナーを得た。

させ約30分間加熱熔融混練を行い該工程を終了し、冷却後、混練物を取り出した。

【0082】次に下記の処方に基づいて、第二の混練工程を経てシアントナーを得た。

50重量部
88重量部
2重量部

し、メタクリル酸メチルホモポリマーを約0.35重量%コーティングしたCu-Zn-Fe系フェライトキャリアを総量100重量部になる様に混合し現像剤とした。現像剤中のトナー濃度は5.0重量%にした。図2示すOPC感光ドラムを有したカラー電子写真装置を用いて複写試験を行った。この時、定着装置7に用いられた定着ローラーはHTVシリコンゴム層の単層を有し、加圧ローラー表面はシリコンゴムを用いた。この方法を用い初期画像を得たが、色調は彩度の優れた鮮やかなものであった。

【0084】更に、5.0万枚の耐刷後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン色画像が得られた。又、複写機内での搬送及び現像剤濃度検知も良好で

安定した画像濃度が得られた。定着温度設定 160℃にして 5.0 万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのオフセットは全く生じなかった。又、高温オフセット量を比較検討する為、定着ローラーを新品にし定着装置 7 に具備した。シリコンオイル含浸ウェブの駆動を止めて、その状態で面積率 20% の画像をオリジナルとして、5 千枚の繰り返し複写を行った。その後、該ウェブに付着したトナー、所謂、高温オフセットトナーを定量化する為、その部分をマクベス反射濃度計で測定したところ、その濃度は 0.3 であった。

【0085】この方法は高温オフセット量が多ければ、そのトナー付着ウェブの反射濃度値が高くなり、少なければ低くなるということにより、高温オフセットの定量化を行おうとするものである。又、低温低湿（15℃ 10% RH）及び高温高湿（32.5℃ 85% RH）の各環境で帯電量測定を行ったが、極めて環境依存性の少

第一混練工程

フマル酸及びエトキシ化ビスフェノールよりなるポリエステル樹脂

80 重量部

C. I. ピグメントレッド 122 を 25 重量% 含有した水ペースト

100 重量部

【0088】

第二混練工程

第一混練工程による混練物

40 重量部

テレフタル酸、トリメリット酸及びエトキシ化プロポキシ化ビスフェノールよりなるポリエステル樹脂

198 重量部

クロム錯体

2 重量部

実施例 1 と同様に繰り返し複写による耐久試験を行ったが、定着ローラーへのオフセットもなく、OHP 画像の透明性も優れたものであった。この時の最高画像濃度

(Dmax) は 1.90 であった。その結果を表 1 に示す。

【0089】比較例 1

テレフタル酸、トリメリット酸及びプロポキシ化ビスフェノールよりなるポリエステル樹脂

100 重量部

構造式 (1) を有する銅フタロシアニン顔料 (2 置換体) を 30 重量% 含有した水ペースト

16.7 重量部

クロム錯体

4 重量部

上記処方量を全量ニーダーに仕込み、加熱及び加圧を加えながら昇温させた。100℃に達した時点で加熱加圧を行いながら水を留去させ、水の留去後 150℃に昇温して 15 分加熱加圧混練後、混練物を得、その後、粉碎、分級を行い、シアントナーを得た。実施例 1 と同様

に評価を行い、その結果を表 1 に示す。

【0090】比較例 2

構造式 (1) を有する銅フタロシアニン顔料 (2 置換

【0091】表 1

実施例 比較例	繰り返し複 写耐久枚数	定着ローラ へのオフセッ ト	定着ウェブ汚 れ	最高画像濃 度 (Dmax)	グロス値 (%)
実施例 2	5.0 万枚	な し	0.3	1.85	18.0
比較例 1	5.0 万枚	ローラー表面 に微少のオフ セット有り	0.6	1.70	20.0
比較例 2	5.0 万枚	ローラー表面 に微少のオフ セット有り	0.6	1.45	19.0
評価方法		定着ローラ の目視評価	5.0 千枚後のマ クベス反射濃度 値 0.5 以下可	1.0 万枚後のマ クベス反射濃度 値 1.70 以上可	15% 以上 可

【0092】（ポリエステル樹脂の製造例－1）テレフタル酸 2 モル、ドデセニル無水コハク酸 1.09 モル、ポリオキシプロピレン（2.2）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 3.4 モル及びジブチル錫オキシド 0.01 g をガラス製の 2 リットルの 4 つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター内においた。次にフラスコ内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、170℃で 5 時間反応せしめ、次いで 190℃に昇温し、4 時間反応せしめた。この時点で生成したポリエステル樹脂の水酸基価は 59.8 であった。

【0093】その後トリメリット酸無水物 0.2 モル及びジブチル錫オキシド 0.08 g を加え、190℃で更に 3 時間反応せしめ、更に 200℃に昇温し、5 時間反応せしめて反応を終了し、本発明で使用するポリエステル樹脂（1）を得た。その時の水酸基価は 16.8 であり、ガラス転移温度 64℃、重量平均分子量は 16,000 であり、数平均分子量は 5,900 であり、その比は 2.7 であった。

【0094】（ポリエステル樹脂の製造例－2）イソフタル酸 1.8 モル、オクチルコハク酸 1.16 モル及びポリオキシエチレン（2.0）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 3.34 モルを製造例－1と同様にして窒素雰囲気中で反応せしめた。次いで、トリメリット酸無水物 0.13 モル及びジブチル錫オキシド 0.09 g 加え、180℃で反応を 5 時間行い、本発明で使用するポリエステル樹脂（2）を得た。この樹脂の水酸基価 14.7、ガラス転移温度 62℃、重量平均分子量 (Mw) 17,000、数平均分子量 (Mn) 6,300 であり、Mw/Mn は約 2.7 であった。

【0095】（ポリエステル樹脂の製造例－3）ポリオキシプロピレン（2.2）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 5 モル、テレフタル酸 2 モル、トリメリット酸無水物 3 モル、及びジブチル錫オキシド 0.05 g を製造例－1と同様の装置を用いて窒素雰囲気中で、220℃で反応せしめ、架橋ポリエステル樹脂

（3）を得た。得られた架橋ポリエステル樹脂の Mw/Mn は明らかに 3.5 を越えていた。

【0096】（ポリエステル樹脂の製造例－4）ポリオキシプロピレン（2.2）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 2 モル、ポリオキシエチレン（2.0）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 2.1 モル、テレフタル酸 2 モル、ドデセニルコハク酸 1.6 モル及びトリメリット酸 0.46 モルを製造例－1と同様の装置を用い、250℃で 8 時間反応せしめ、ポリエステル樹脂（4）を得た。この樹脂の水酸基価は 20.4、重量平均分子量 110,000、数平均分子量 5,540 であり、その比は 16.2 であった。又、ガラス転移温度は 61.5℃であった。

【0097】（ポリエステル樹脂の製造例－5）ポリオキシプロピレン（2.5）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 5.0 モルを四つ口フラスコに入れ、攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置いた。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を 50～60℃になる様にした時点で、テレフタル酸 3.0 モル、C₁₂ のアルケニル基を置換したコハク酸 (C₁₆H₃₀O₄) 1.5 モル及びトリメリット酸 0.35 モルを加えた。

【0098】この混合物系を 210℃に加熱攪拌した。反応水を除去しつつ、約 5 時間経過した後、反応物を室温に冷却した。反応条件として、モノマー成分を全量一度に仕込み、且つ反応温度が高く、又、反応時間も短かった為、分子量分布が本発明で使用するポリエステル樹脂よりはブロードとなり、又、平均分子量も低い値となった。それに関連して水酸基価も 32 と高い値となった。この時の重量平均分子量は 12,500、数平均分子量 3,070 となり、その比は 4.07 であった。

【0099】（ポリエステル樹脂の製造例－6）ポリオキシプロピレン（2.2）－2、2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン 5 モル、フマル酸 4.5 モル及びハイドロキノン 0.1 g を製造例－1と同様の装置を用いて、窒素気流中で 220℃で反応せしめポリエステ

ル樹脂 (6) を得た。得られた樹脂 (6) の水酸基価 32 であり、重量平均分子量 (Mw) 18,700、数平均分子量 (Mn) 3,270 であり、Mw/Mn は約 5.7 であった。

製造例-1 のポリエステル樹脂 (1)

構造式 (1) を有する銅フタロシアニン顔料 (2 置換体) を 25 重量% 含有し

たペースト (溶媒は水で 75 重量%)

上記の処方第一の混練工程として、先ずニーダーに仕込み、混合しながら昇温させる。最高温度 (ペースト中の溶媒の沸点により必然的に決定される。この場合は 100℃) に達した時点で約 45 分間加熱溶融混練を行いペースト中の水を留去させる。次に 150℃迄昇温させ

上記混練物

製造例-1 のポリエステル樹脂

クロム錯体 (荷電制御剤)

その製造方法は、上記の各処方量をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2 軸押し混練機で温度を 130℃に設定して溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1~2mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 40μm 以下の粒径に微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における体積平均径が 8.2μm になる様に選択し、2 分級品を得、流動性向上及び帯電特性付与を目的として、Si 化合物処理酸化チタン微粉末を分級品 100 重量部に 0.8 重量部外添添加し、更にアクリル樹脂微粒子 (平均径 50μm) を 0.5 重量部を加えシアンカラートナーとした。

【0102】又、このカラートナー 5.0 重量部に対し、スチレン-メタクリル酸メチル (共重合体重量比 65:35) を約 0.35 重量% コーティングした Cu-Zn-Fe 系フェライトキャリアを総量 100 重量部になる様に混合し現像剤とした。現像剤中のトナー濃度は 5.0 重量% にした。図 2 示す OPC 感光ドラムを有したカラー電子写真装置を用いて複写試験を行った。この時、定着装置 7 に用いられた定着ローラーは芯金上に 1mm の厚みを有した HTV シリコーンゴム層の単層を有し、加圧ローラー表面は 3mm の HTV シリコーンゴムを用いた。この方法を用い初期画像を得たが、色調は彩度の優れた鮮やかなものであった。

【0103】更に、6.0 万枚の耐刷後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン色画像が得られた。又、複写機内での搬送及び現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。定着温度設定 160℃にして 6.0 万枚の繰り返し複写でも定着ローラーへのオフセットは全く生じなかった。又、高温オフセット量を比較検討する為、定着ローラーを新品にして定着装置 7 に具備した。シリコーンオイル含浸ウェブの駆動を止めて、その状態で面積率 20% の画像をオリジナルとして、5 千枚の繰り返し複写を行った。その後、該ウェブ

第一混練工程

【0100】実施例 3

下記の処方量及び製造方法に従ってシアンカラートナーを得た。

100 重量部

100 重量部

約 30 分間加熱溶融混練を行い該工程を終了し、冷却後、混練物を取り出した。

【0101】次に下記の処方に基づいて、第二の混練工程を経てシアントナーを得た。

50 重量部

150 重量部

4 重量部

に付着したトナー、所謂、高温オフセットトナーを定量化する為、その部分をマクベス反射濃度計で測定したところ、その濃度は 0.3 であった。

【0104】この方法は高温オフセット量が多ければ、そのトナー付着ウェブの反射濃度値が高くなり、少なれば低くなるということにより、高温オフセットの定量化を行おうとするものである。又、低温低湿 (15℃ 10% RH) 及び高温高湿 (32.5℃ 85% RH) の各環境で帯電量測定を行ったが、極めて環境依存性の少ないものとなり、その環境による帯電量比は 1.35 であった。

【0105】又、カラー複写画像の評価方法として、画像表面のグロス (光沢度) を測定することにより、カラー画像の良否を判定する方法がある。即ち、グロス値が高い程画像表面が平滑で艶のある彩度の高いカラー品質と判断され、逆にグロス値が低いと、くすんだ彩度の乏しい画像表面が荒れたものと判断される。実施例 1 においてその値は 21% であった。又、コントラスト電位 300V での画像濃度は 1.95 (マクベス反射濃度) と極めて高く、OHP 画像の透明性も良好なものであった。

【0106】実施例 4

図 2 のカラー電子写真装置において、現像装置 2-1 を図 1 に示される様な非磁性一成分トナー現像装置に置き換えた以外は、他は実施例 1 と同様なシアントナーを用いて、高温高湿下で 5.0 千枚の繰り返し複写を行ったが、現像スリーブ 103、ブレード 109、塗布ローラー 107 への融着もなく、電位コントラスト 300V において画像濃度 1.80 と高い Dmax が得られた。又、トナーの帯電量低下による機内飛散、カブリも生じなかった。

【0107】実施例 5

下記の処方量で実施例 1 と同様にしてマゼンタトナーを得た。

製造例-2のポリエステル樹脂(2) 80重量部
 C. I. ピグメントレッド122を20重量%含有した水ペースト 100重量部

【0108】

第二混練工程

第一混練工程による混練物 40重量部
 製造例-1のポリエステル樹脂(1) 160重量部
 クロム錯体 2重量部

実施例1と同様に繰り返し複写による耐久試験を行ったが、定着ローラーへのオフセットもなく、OHP画像の透明性も優れたものであった。この時の最高画像濃度(Dmax)は1.88であった。その結果を表1に示す。

ポリエステル樹脂(3)、(4)及び(6)を用い、実施例3と同様な製造条件でシアントナーを得た。次に実施例4と同様にして、該非磁性一成分トナーを用いて耐久試験を行った。その結果を表1に示す。

【0110】比較例6

【0109】比較例3~5

製造例-2のポリエステル樹脂(2) 100重量部
 構造式(1)を有する銅フタロシアニン顔料(2置換体)を30重量%含有した水ペースト 16.7重量部
 クロム錯体 4重量部

上記処方量を全量ニーダーに仕込み、加熱及び加圧を加えながら昇温させた。100℃に達した時点で加熱加圧を行いながら水を留去させ、水の留去後150℃に昇温して15分加熱加圧混練後、混練物を得、その後、粉

砕、分級を行い、シアントナーを得た。実施例4と同様に評価を行い、その結果を表2に示す。

【0111】表2

実施例 比較例	繰り返し 複写耐久 枚数	定着ロー ラーへのオ フセット	定着ウェッ プ汚	現像器への融 着	最高画像濃 度(Dmax)	グロス 値(%)
実施例5	5.0千枚	なし	0.4	なし	1.80	18.0
比較例3 ポリエステル 樹脂(3)	5.0千枚	なし	0.1以下	なし	1.60	1.3
比較例4 ポリエステル 樹脂(4)	5.0千枚	なし	0.2	なし	1.85	2.2
比較例5 ポリエステル 樹脂(6)	5.0千枚	ローラー表 面にオフセ ット有り	1.3	ブレード、塗 布ローラーに かなりの融着 有り	1.90	25.0
比較例6	5.0千枚	ローラー表 面に数少の オフセット 有り	0.6	ブレードに膜 状の融着有り	1.70	19.0
評価方法		定着ロー ラーの目視 評価	5.0千枚後の マクベス反射 濃度値0.5以 下可	現像器の目視 評価	5.0千枚後の マクベス反射 濃度値1.70以 上可	15%以 上可

【0112】

【発明の効果】以上の如き本発明によれば、良好な定着性及び混色性を示し、充分な摩擦帯電性を有し、画像品質を著しく高める光沢性が高く、高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度域が広く、繰り返しの定着通

紙によっても耐オフセット性が維持され、現像器内の部品、即ち現像スリーブ、ブレード、塗布ローラ等の部品へのトナー融着がなく、着色剤の分散性が良好であり、着色力が高く、高画像濃度が得られ、彩度が高く透明性に優れたトナーが提供される。

【0113】

【図面の簡単な説明】

【図1】 一般に使用される現像装置を説明する図。

【図2】 カラー電子写真装置を説明する図。

【符号の説明】

1：感光ドラム

2：回転現像ユニット

2-1～4：現像装置

3：補給ホッパー

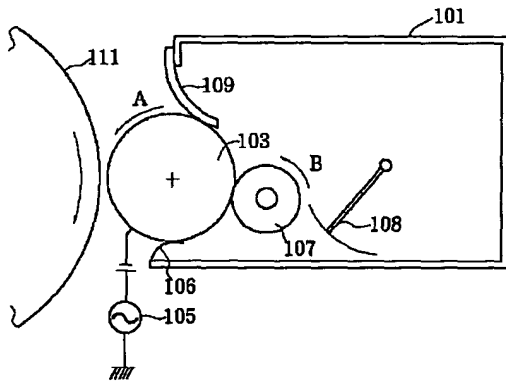
4：トナー搬送ケーブル

6：転写ドラム

10：加熱加圧ローラ定着器

17：クリーニングユニット

【図1】



【図2】

